

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

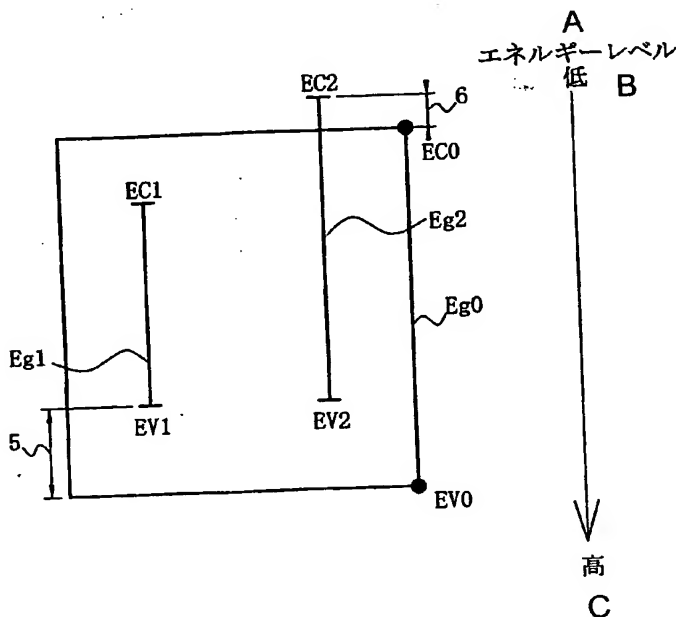
(10) 国際公開番号  
WO 2004/047500 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H05B 33/22, 33/14  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014426  
(22) 国際出願日: 2003年11月13日 (13.11.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2002-333865  
2002年11月18日 (18.11.2002) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];  
(72) 発明者; および  
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 福岡 賢一 (FUKUOKA, Kenichi) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 細川 地潮 (HOSOKAWA, Chishio) [JP/JP]; 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).  
(74) 代理人: 渡辺 喜平 (WATANABE, Kihei); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子



A...ENERGY LEVEL  
B...LOW  
C...HIGH

(57) Abstract: An organic electroluminescence element comprising a light emitting layer provided between a pair of electrodes, characterized in that the light emitting layer contains a light emitting layer material, and a first dopant and a second dopant that satisfy the following relations. (A)  $EV0 > EV1$  and  $EV0 > EV2$  (B)  $EC0 \geq EC2$  (C)  $Eg0 > Eg1$ ,  $Eg2$  [In the expressions,  $EV0$ ,  $EV1$ ,  $EV2$  are respectively the valence electron levels of the light emitting layer, the first dopant and the second dopant,  $EC0$  and  $EC2$  respectively the conduction levels of the light emitting layer material and the second dopant, and  $Eg0$ ,  $Eg1$ ,  $Eg2$  respectively the energy gaps of the light emitting layer material, the first dopant, the second dopant.]

(57) 要約: 一对の電極間に発光層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。 (A)  $EV0 > EV1$  かつ  $EV0 > EV2$  (B)  $EC0 \geq EC2$  (C)  $Eg0 > Eg1$ ,  $Eg2$  [式中、 $EV0$ 、 $EV1$ 、 $EV2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC0$ 、 $EC2$ はそれぞれ発光層材料、第二のドーパントの伝導レベル、 $Eg0$ 、 $Eg1$ 、 $Eg2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]

$Eg1$ 、 $Eg2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]

WO 2004/047500 A1

WG 2004/047500 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子

## 5 技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子  
10 という）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。

有機EL素子は、発光層及び一対の対向電極から構成されている。図3は一般的な有機EL素子の断面図である。

有機EL素子10は、陽極12と陰極13からなる一対の電極の間に発光層1  
15 4を挟持している。発光層14は通常複数の層を積層したものである。この素子10は、両電極12、13間に電界が印加されると、陰極13側から電子が注入され、陽極12側から正孔が注入される。そして、電子と正孔が発光層14において再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する。

20 図4は、図3の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示す。図3において、発光層14のエネルギーレベルである価電子レベルEV0（HOMO）と伝導レベルEC0（LUMO）が示されている。陽極12側から正孔が入り、陰極13側から電子が入り、これら正孔と電子が発光層14内で結合して発光する。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始され、より高輝度化、高  
25 効率化及び長寿命化が求められている。

上記の要求を満たすために、発光層に蛍光分子（ドーパント）を微量添加する技術が知られている。蛍光分子としては、クマリン、シアニン、ペリレン、ピラン誘導体が開示されている（例えば、特開昭63-264692号公報参照。）。

図5は、ドーパントが添加された有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示  
30 す。この図において、EC0はホストの伝導レベル、EV0はホストの価電子レ

ベル、EC1はドーパントの伝導レベル、EV1はドーパントの価電子レベルを示す。また、Eg0はホストのエネルギーギャップ（EC0とEV0の差）、Eg1はドーパントのエネルギーギャップ（EC1とEV1の差）を示す。

ドーパントは、励起したホストのエネルギーを効率よく受け取り発光効率を高める。ただし、ドーパントが発光するためには、ドーパントのエネルギーギャップEg1が、ホストのエネルギーギャップEg0より小さい必要がある。

有機EL素子ディスプレイの高効率化については、6~7 cd/A程度が達成されているが、さらなる高効率化と長寿命化のために、様々なドーパントを添加することが検討されている。

10 例えば、アリールアミン含有ジスチリルアリーレンを発光層に添加する技術が開示されている（例えば、国際公開第94/6157号パンフレット参照。）。この技術により長寿命の青色発光素子の実現でき、さらに8 cd/Aを超える効率が得られている。

また、ジアミン系材料である正孔輸送材料と電子輸送機能を有する材料を混合し、この混合層にルブレン等の蛍光性物質を添加した技術が開示されている（例えば、特開平8-048656号公報参照。）。この技術により初期輝度数百nitで半減寿命、数千時間程度が可能となっている。

このように、発光層にドーパントを添加する技術は、有機EL素子の発光効率を改善したり、発光寿命を改善するために極めて重要であり、さまざまな改良が行われている。

20 しかしながら、十分な効率と寿命を有する有機EL素子が開発されたとは言い難い。

例えば、発光層にキャリア輸送用あるいは励起エネルギー移動用のドーパントを用いることが開示されており、特に、有機金属錯体であるAlqをホスト材料、DCM1、DCM2、ナイルレッド等の蛍光色素を発光性のドーパント、DPAやOXD8等をキャリア輸送用ドーパント、ルブレン等を励起エネルギー移動用ドーパントとして用いた発光層が開示されている（例えば、特開2000-164362号公報（実施例7~16）参照。）。

30 しかしながら、この技術においては、単一の発光性ドーパントで、正孔及び電子の両方の電荷を補足できるようにするため、発光波長が長波長であるという不

具合があった。即ち、電極からの電荷の注入効率を良好な状態にするために、それぞれの材料を選定すると、正孔輸送材料の価電子レベルと電子輸送材料の伝導レベルのエネルギーギャップは、約 2.5 eV 以下となり、黄緑色より長波長の発光になってしまう問題があった。

- 5    また、有機 EL 素子の寿命を延ばすために電子トラップ性の発光性ドーパントを添加しているが、その効果を大きくするために添加濃度を大きくすると電子トラップ性の寄与が大きくなり、有機 EL 素子が高電圧化するという問題点があった。

- 10    さらに、添加濃度が大きくなるとドーパント同士が会合することにより濃度消光が起こり、有機 EL 素子が低効率化するという問題点があった。

また、発光性ドーパント以外に発光層に添加されているキャリア輸送用ドーパントはホスト材料からのエネルギー移動が起こらないため、有機 EL 素子の駆動電圧の低減にしか効果がなかった。

- 15    また、他の例として、ホスト材料に電子正孔結合エネルギーを受容できる第一ドーパント、正孔を捕捉できる第二ドーパントを含む有機エレクトロルミネセンス層が開示されている（例えば、特開 2002-38140 号公報参照。）。

- 20    しかし、その実施例は前述の例と同様、1 種類のドーパントを用いた例よりは発光効率や発光寿命に改善が認められるものの、2 種類のドーパントがともに発光し得る構成の場合は、いずれのドーパントも電子を捕捉する性質を持っているため、キャリア輸送ドーパントを用いることにより改善はするものの、本質的に駆動電圧は高かった。

- 25    さらに、別の例として、発光層におけるホスト材料に対して、ジアミン誘導体からなる第一ドーパントと、ルブレンからなる第二ドーパントとを含有させた有機 EL 素子が開示されている（例えば、特開 2002-117980 号公報参照。）。

しかし、この素子構成においても第一ドーパントであるジアミン誘導体はホスト材料よりも蛍光ピーク波長が短い、即ち、エネルギーギャップが大きいものを用いられており、キャリア移動性の改善による駆動電圧の低電圧化は認められるが、発光寿命の改善には効果が少なかった。

- 30    図 6 は、特開 2002-117980 号公報が開示する、二種類のドーパント

が添加された有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示す。

この図において、図5と同じ記号については説明を省略する。EC2は第二のドーパントの伝導レベル、EV2は第二のドーパントの価電子レベルを示す。また、Eg2は第二のドーパントのエネルギーギャップ（EC2とEV2の差）を示す。

この有機EL素子では、一方のドーパントである第二のドーパントのエネルギーギャップEg2が、ホストのエネルギーギャップEg0より大きいため、このドーパントは発光しない。

また、一般に、ドーパントが発光するためには、エネルギーギャップEg1のように、ドーパントのエネルギーギャップが、ホストのエネルギーギャップより小さく、さらに、ドーパントの伝導レベルがホストの伝導レベルより高くなければいけないと考えられていた。即ち、第二のドーパントのようにEC2がEC0より低いと発光しないと考えられていた。

本発明は上記課題に鑑み、高輝度、高効率又は長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、ドーパントについて様々な研究を重ね、ドーパントの伝導レベルがホストの伝導レベルより低くても発光し得ることを見出し、さらに、この事実に基づき、ホストとドーパントのエネルギーギャップが特定の関係を満たしている場合に、有機EL素子の寿命が改善されることを見出し、本発明を完成させた。

本発明によれば、以下の有機EL素子が提供される。

[1] 一対の電極間に発光層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

(A)  $EV0 > EV1$  かつ  $EV0 > EV2$

(B)  $EC0 \geq EC2$

(C)  $Eg0 > Eg1, Eg2$

[式中、 $EV_0$ 、 $EV_1$ 、 $EV_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC_0$ 、 $EC_2$ はそれぞれ発光層材料、第二のドーパントの伝導レベル、 $Eg_0$ 、 $Eg_1$ 、 $Eg_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]

- 5 [2] 一对の電極間に発光層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$(A') \quad EV_0 > EV_1 \text{ かつ } EV_0 > EV_2$$

10  $(B') \quad EC_0 \geq EC_1, EC_2$

[式中、 $EV_0$ 、 $EV_1$ 、 $EV_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC_0$ 、 $EC_1$ 、 $EC_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの伝導レベルである。]

- 15 [3] 前記第一のドーパント及び前記第二のドーパントの両方が発光することを特徴とする[2]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[4] 前記第一のドーパント及び/又は前記第二のドーパントの添加量が、それぞれ前記発光層全体の20重量%以下であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 20 [5] 前記第一のドーパントが正孔注入補助性を有すること及び/又は前記第二のドーパントが電子注入補助性を有することを特徴とする[1]～[4]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 前記発光層材料の価電子レベル $EV_0$ と前記第一のドーパントの価電子レベル $EV_1$ のエネルギー差が0.4 eV以下であること及び/又は前記発光層材料の伝導レベル $EC_0$ と前記第二のドーパント伝導レベル $EC_2$ のエネルギー差が0.4 eV以下であることを特徴とする[1]～[5]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[7] 前記発光層材料、前記第一のドーパント及び前記第二のドーパントの少なくとも一つの分子量が、100～1500であることを特徴とする[1]～

[6]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- 30 [8] 前記発光層材料のガラス転移温度が、100℃以上であることを特徴と

する [1] ~ [7] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[9] 前記第一のドーパント又は前記第二のドーパントが、スチリルアミン誘導体、縮合芳香族環化合物及びアリールアミン置換縮合芳香族環化合物より選択されることを特徴とする [1] ~ [8] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネ

5 ッセンス素子。

[10] 前記発光層材料が、正孔伝達性を有する化合物及び/又は電子伝達性を有する化合物を含むことを特徴とする [1] ~ [9] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[11] 前記発光層材料が、フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン、ジ  
10 フェニルアントラセン誘導体、芳香族アミン誘導体及び金属錯体から選択されることを特徴とする [1] ~ [10] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[12] 前記フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン又はジフェニルアントラセン誘導体が、アルケニル基を含有することを特徴とする [11] に記載の  
15 有機エレクトロルミネッセンス素子。

[13] 前記陽極と前記発光層の間に正孔注入層を含み、前記正孔注入層を構成する化合物が、フェニレンジアミン構造を含有することを特徴とする [1] ~ [12] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20 図面の簡単な説明

図1は、本発明の第一の態様の有機EL素子の発光層におけるエネルギーダイアグラムである。

図2は、本発明の第二の態様の有機EL素子の発光層におけるエネルギーダイアグラムである。

25 図3は、一般的な有機EL素子の断面図である。

図4は、有機EL素子のエネルギーダイアグラムである。

図5は、ドーパントが添加された有機EL素子のエネルギーダイアグラムである。

図6は、二種類のドーパントが添加された有機EL素子のエネルギーダイア  
30 ラムである。



発明を実施するための最良の形態

本発明の第一の態様の有機EL素子は、一对の電極間に発光層が設けられ、発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパ

5   ントを含む。

(A)  $EV_0 > EV_1$  かつ  $EV_0 > EV_2$

(B)  $EC_0 \geq EC_2$

(C)  $Eg_0 > Eg_1, Eg_2$

[式中、 $EV_0$ 、 $EV_1$ 、 $EV_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、  
10   第二のドーパントの価電子レベル、 $EC_0$ 、 $EC_2$ はそれぞれ発光層材料、第二のドーパントの伝導レベル、 $Eg_0$ 、 $Eg_1$ 、 $Eg_2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]

図1は、この有機EL素子のエネルギーダイアグラムである。

エネルギーダイアグラムには、真空準位（図示せず）を基準として、発光層材  
15   料の価電子レベル $EV_0$ と伝導レベル $EC_0$ 、第一のドーパントの価電子レベル $EV_1$ と伝導レベル $EC_1$ 、第二のドーパントの価電子レベル $EV_2$ と伝導レベル $EC_2$ が示されている。また、発光層材料のエネルギーギャップ $Eg_0$ 、第一のドーパントのエネルギーギャップ $Eg_1$ 、第二のドーパントのエネルギーギャップ $Eg_2$ が示されている。エネルギーギャップは、各材料の価電子レベルと伝  
20   導レベルのエネルギー差である。

図中矢印は、エネルギーレベルの高い方向を示している。

尚、価電子レベルは、大気下、光電子分光装置（理研計器（株）社製：AC-1）を用いて測定した値である。エネルギーギャップは、ベンゼン中の吸収スペクトルの吸収端から測定した値である。伝導レベルは、価電子レベルとエネルギー  
25   ギャップの測定値から算出した値である。

図1に示すように、この発光層においては、発光層材料の価電子レベル $EV_0$ が第一のドーパントの価電子レベル $EV_1$ 及び第二のドーパントの価電子レベル $EV_2$ より高い。即ち、 $EV_0 > EV_1$  かつ  $EV_0 > EV_2$  の関係を満たす。このような構成を取ることにより、第一及び第二ドーパントはホスト材料に注入さ  
30   れた正孔を捕捉し、発光しやすくなる。好ましくは、 $EV_0$ と $EV_1$ のエネルギー

ーレベルの差5は、 $0.4\text{ eV}$ 以下である。

発光層材料の伝導レベル $EC0$ は、第二のドーパントの伝導レベル $EC2$ 以上である。即ち、 $EC0 \geq EC2$ の関係を満たす。これは第二ドーパントが発光層材料に注入された電子を捕捉しないようにするためである。このようにすると、  
5 正孔を捕捉する機能は強化され、この結果として低電圧かつ長寿命な発光が可能となる。

$EC0$ と $EC2$ のエネルギーレベルの差6は、 $0.4\text{ eV}$ 以下であることが好ましい。

発光層材料のエネルギーギャップ $Eg0$ が、第一のドーパントのエネルギーギャップ $Eg1$ 及び第二のドーパントのエネルギーギャップ $Eg2$ よりも大きい。  
10 即ち、 $Eg0 > Eg1, Eg2$ の関係を満たす。

発光層材料は、励起と失活を繰り返すことにより劣化していくが、本発明では第一、第二ドーパントともに発光層材料の励起状態からエネルギー移動を受けることができるために、どちらか片方のドーパントのみしか発光層材料の励起状態  
15 からエネルギー移動を受けられない場合よりも、発光層材料の劣化を抑制することができる。従って、素子の発光効率の向上又は長寿命化が達成できる。

本発明の第二の態様の有機EL素子は、一対の電極間に発光層が設けられ、発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含む。

20 (A')  $EV0 > EV1$ かつ $EV0 > EV2$

(B')  $EC0 \geq EC1, EC2$

[式中、 $EV0$ 、 $EV1$ 、 $EV2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC0$ 、 $EC1$ 、 $EC2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの伝導レベルである。]

25 図2は、この有機EL素子のエネルギーダイアグラムである。

尚、図2に示す記号は、図1に示す記号と同じ意味を有する。

図2に示すように、この発光層においては、発光層材料の伝導レベル $EC0$ が第一のドーパントの伝導レベル $EC1$ 及び第二のドーパントの伝導レベル $EC2$ 以上である。即ち、 $EC0 \geq EC1, EC2$ の関係を満たす。これは各ドーパ  
30 ントが電子を捕捉しないようにするためである。このような構成の素子にするこ

とにより、低電圧で駆動することができる。

また、上述の発光層と同様に、発光層材料の価電子レベル $E_V0$ が第一のドーパントの価電子レベル $E_V1$ 及び第二のドーパントの価電子レベル $E_V2$ より高い。即ち、 $E_V0 > E_V1$ かつ $E_V0 > E_V2$ の関係を満たす。このような構成

5      を取ることで、第一及び第二ドーパントは発光層材料に注入された正孔を捕捉し、発光しやすくなる。

ドーパントは、発光層材料に注入された正孔を十分捕捉できる濃度まで添加する必要があるが、上記のような関係を有する２種のドーパントを添加した場合、それぞれのドーパント濃度は、１種のドーパントのみを添加した構成に比べて相対的に小さい濃度の添加で済むため、ドーパント同士の会合による濃度消光が抑制できる。このため有機ＥＬ素子を長寿命化することが可能である。

これは、青色発光素子の場合、特に顕著であり、エネルギーギャップが大きい素子構成の場合、特に好適な構成である。

この発光層においてもE V 0とE V 1のエネルギーレベルの差5は、0.4 e Vより小さく、また、E C 0とE C 2のエネルギーレベルの差6は、0.4 e Vより小さいことが好ましい。

発光層材料のエネルギーギャップ  $E_g 0$  は、第一のドーパントのエネルギーギャップ  $E_g 1$  又は第二のドーパントのエネルギーギャップ  $E_g 2$  より大きいことが好ましい。

20 さらに、発光層の材料のエネルギーギャップ $E_g 0$ が第一のドーパントのエネルギーギャップ $E_g 1$ 及び第二のドーパントのエネルギーギャップ $E_g 2$ の両方より大きいことが好ましい。これにより、第一のドーパントと第二のドーパントが共に発光する。

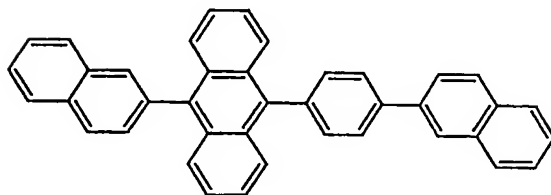
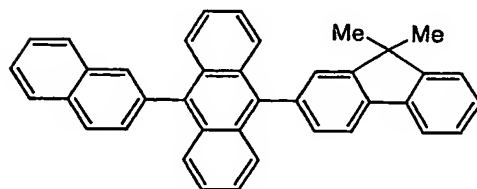
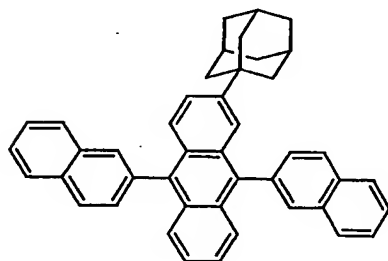
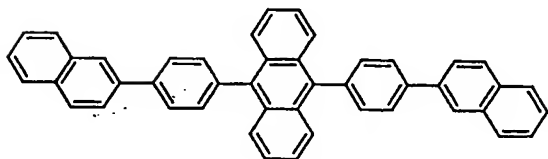
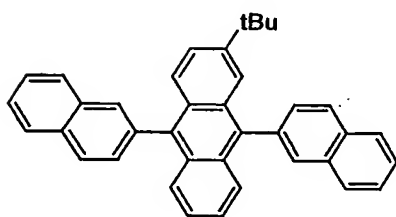
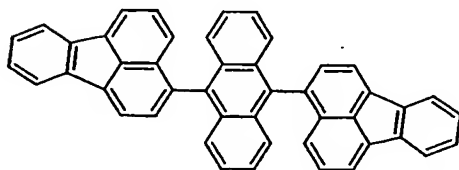
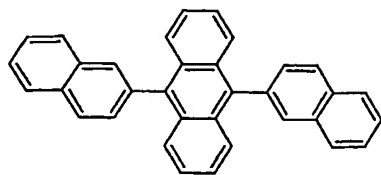
本発明の有機EL素子において、発光層材料、第一のドーパント及び第二のドーパントは、上記の関係を満たすように選択されていれば、従来、有機EL素子に使用されている発光層材料（ホスト材料）及びドーパントを使用することができる。

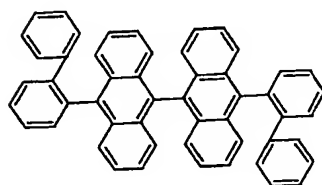
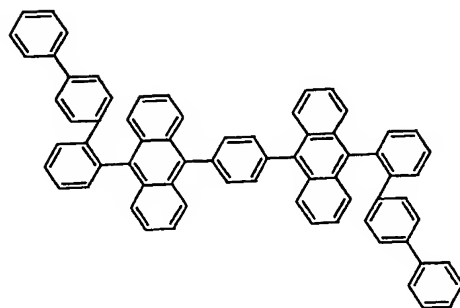
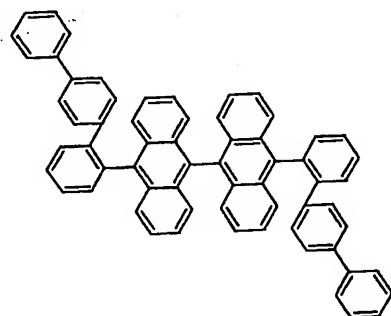
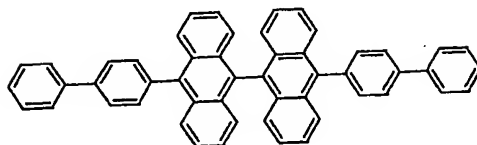
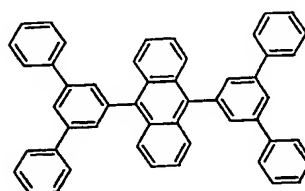
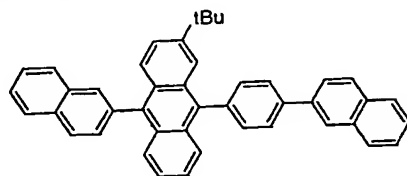
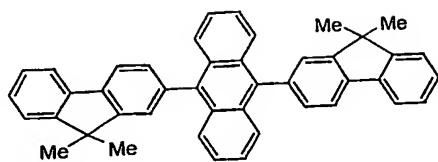
発光層材料としては、例えば、フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン、ジフェニルアントラセン誘導体、芳香族アミン誘導体、金属錯体、ポリフェニル誘導体、カルバゾール誘導体、スチリルアアリーレン誘導体等が挙げられる。フェ

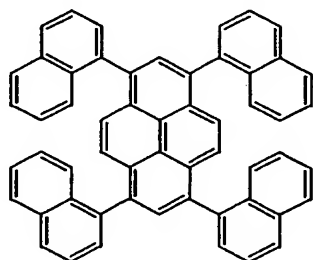
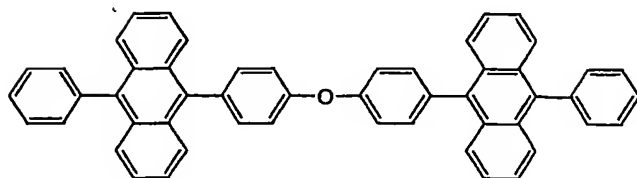
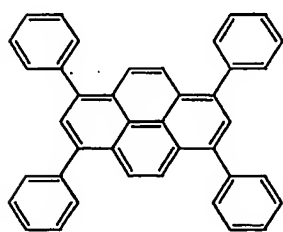
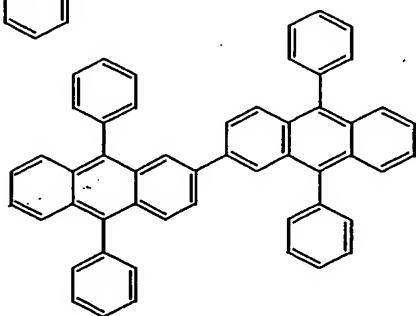
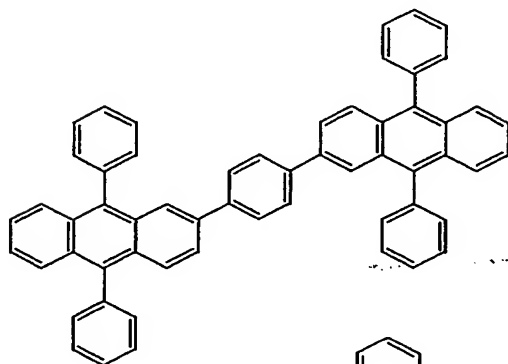
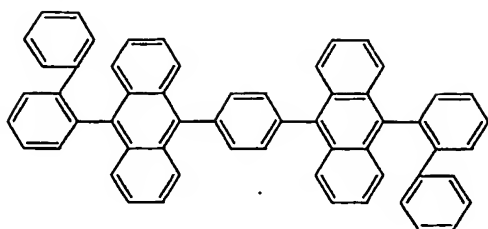
ニルアントラセン、ナフチルアントラセン、ジフェニルアントラセン誘導体、芳香族アミン誘導体及び金属錯体から選択されていることが好ましく、フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン又はジフェニルアントラセン誘導体がアルケニル基を含有していることが特に好ましい。

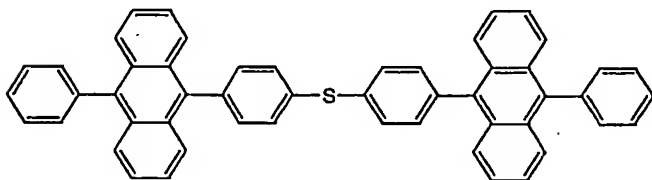
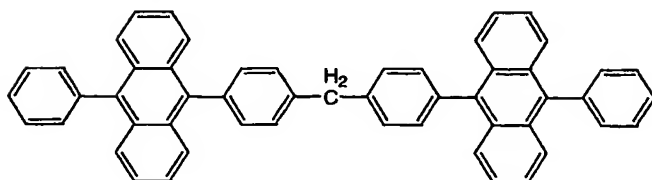
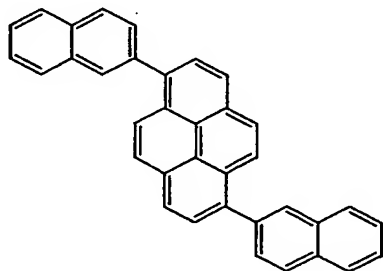
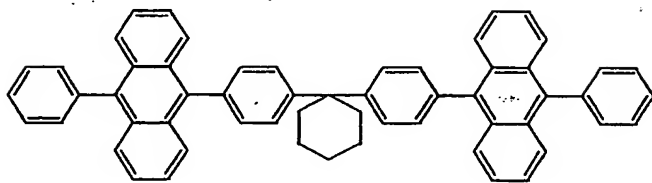
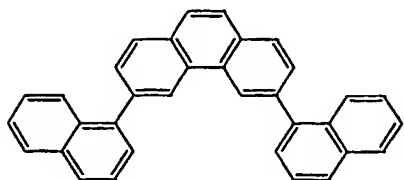
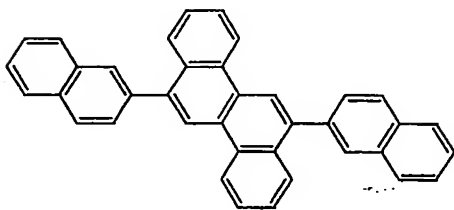
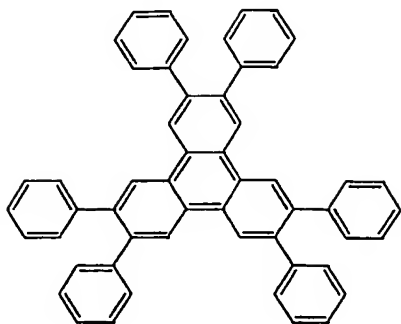
- 5    また、発光層材料のガラス転移温度は、100℃以上であることが、有機EL素子の熱安定性を維持するため好ましい。特に、120℃以上が好ましい。

発光層材料の具体的な化合物の例を以下に示す。

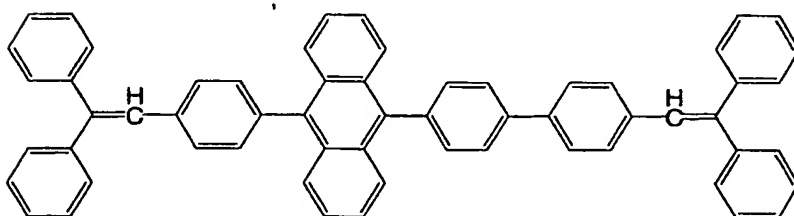
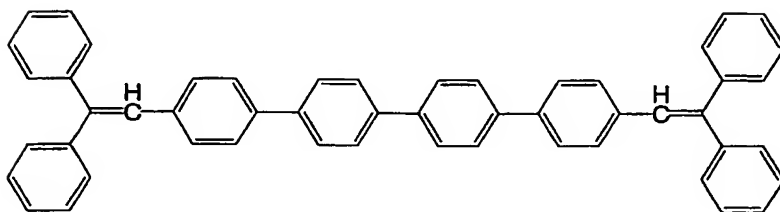
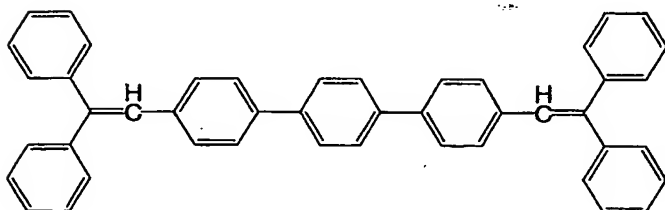
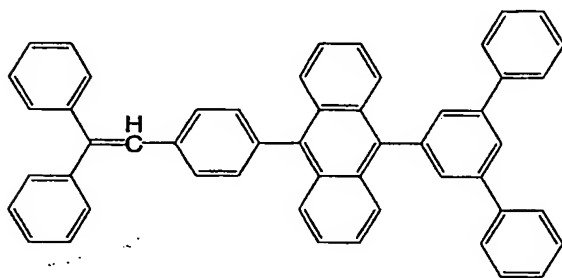
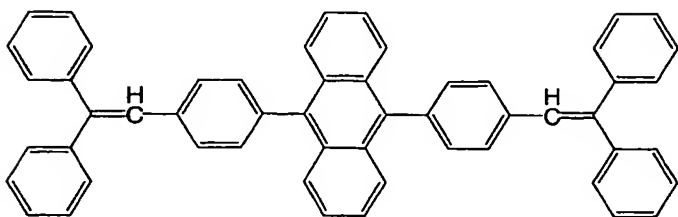
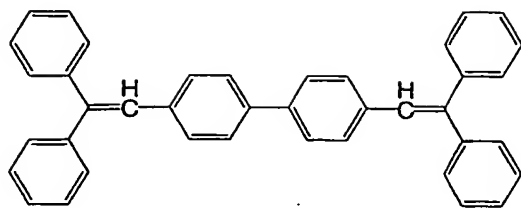












発光層材料が、正孔伝達性の化合物及び／又は電子伝達性の化合物を含むことが好ましい。

正孔伝達性の化合物とは、電界を印加したときに正孔を輸送する性質を有している化合物であり、例えば、ポリフェニル誘導体、芳香族アミン、スチリルアリーレン誘導体等が挙げられる。

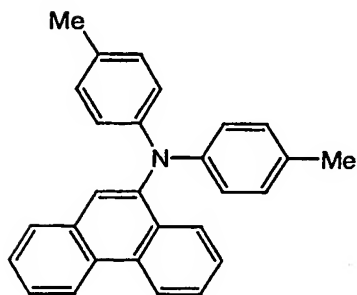
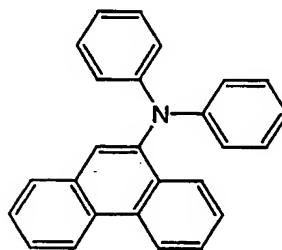
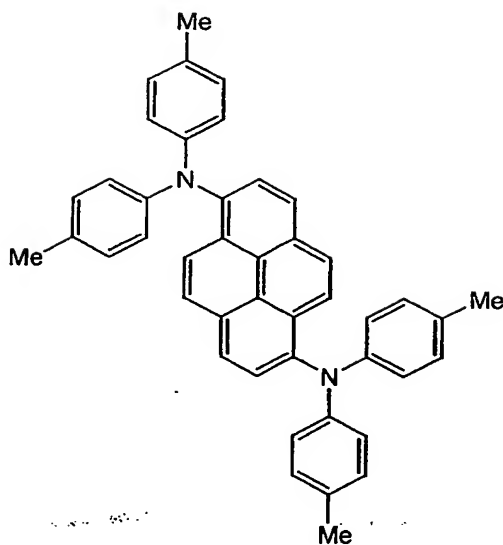
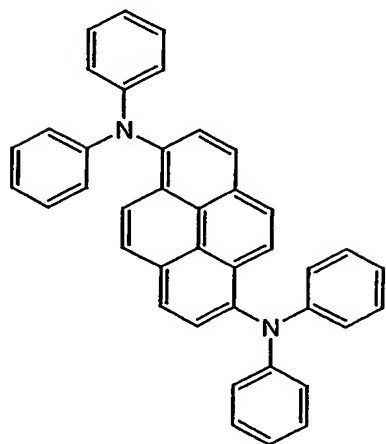
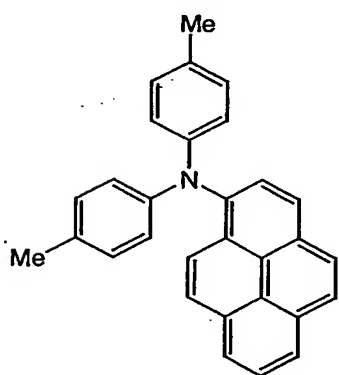
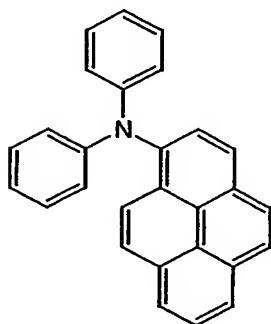
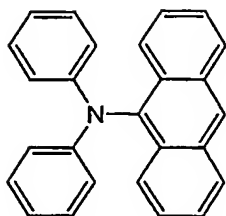
電子伝達性の化合物とは、電界を印加したときに電子を輸送する性質を有している化合物であり、例えば、8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム錯体等の金属錯体が挙げられる。

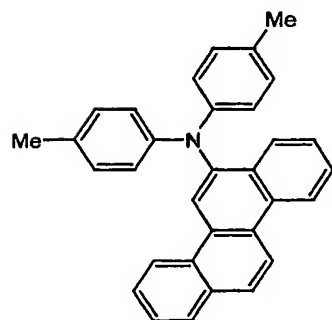
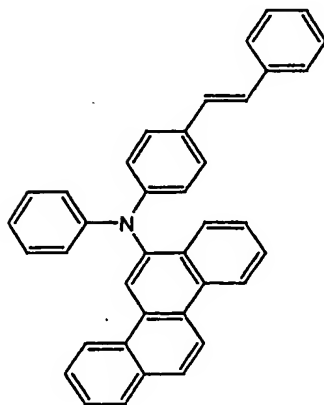
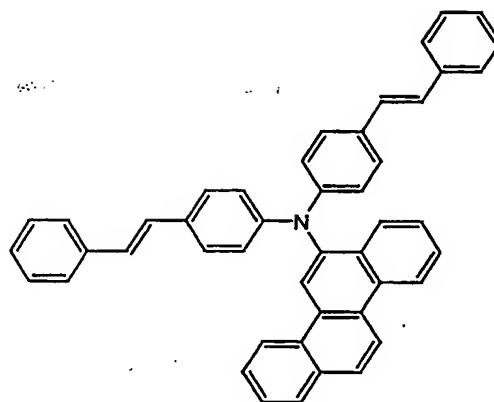
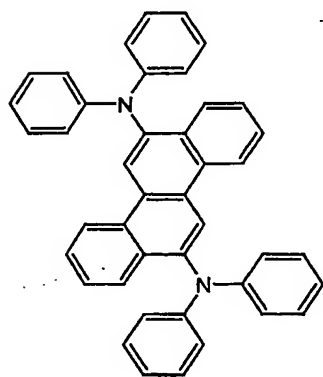
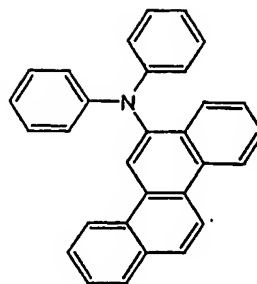
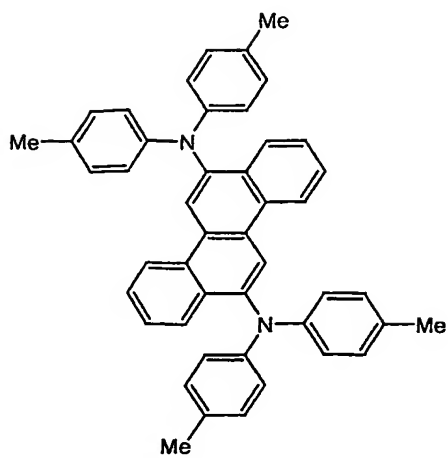
発光層材料は、電子伝達性の第一発光層材料と正孔伝達性の第二発光層材料よりなることが好ましい。このようにすると、正孔輸送の役割と電子輸送の役割をそれぞれ異なる2つの化合物に行わせることができ、正孔及び電子を安定的に再結合域まで輸送することができる。

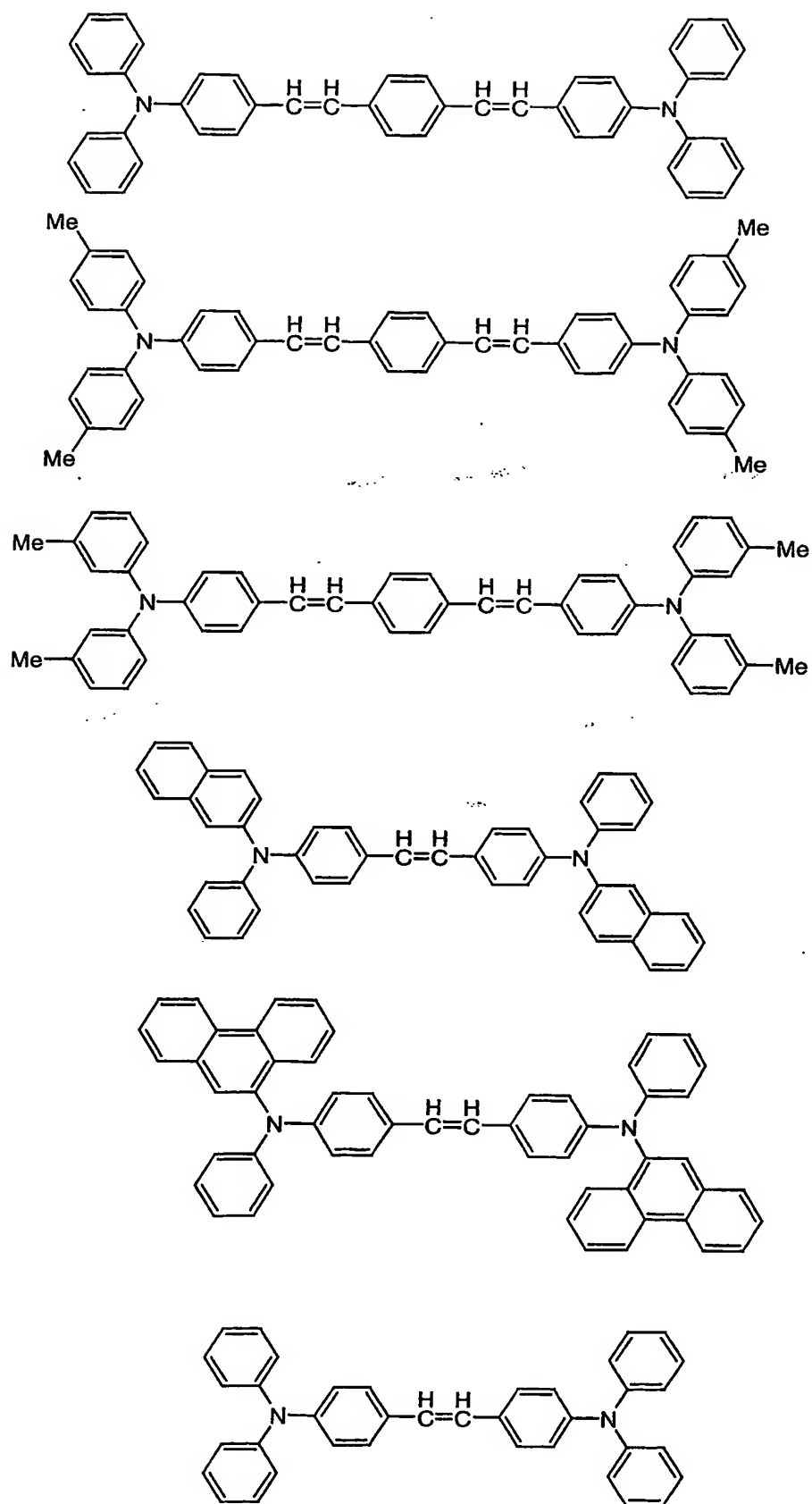
第一のドーパント及び第二のドーパントとしては、例えば、アリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、縮合芳香族環化合物、アリールアミン置換縮合芳香族環化合物等が挙げられる。好ましくは、アリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、縮合芳香族環化合物及びアリールアミン置換縮合芳香族環化合物より選択される。

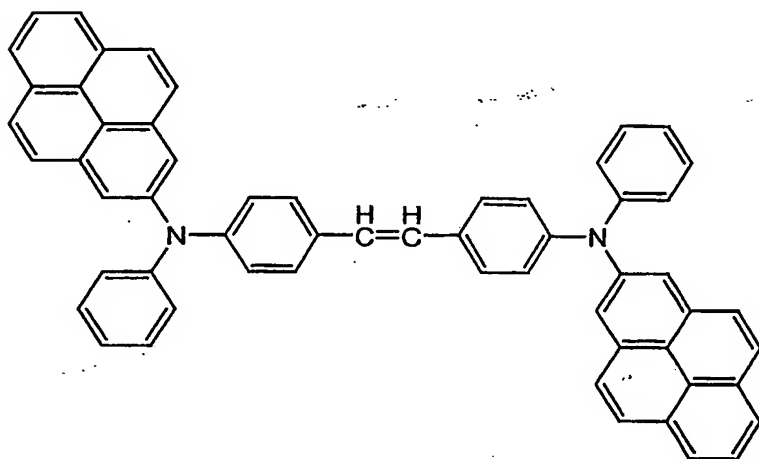
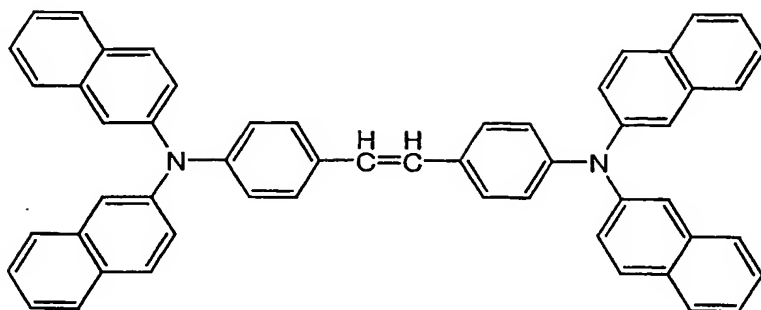
ドーパントの具体的な化合物の例を以下に示す。

17









第一のドーパントが正孔注入補助性を保有し、第二のドーパントが電子注入補助性を保有することが好ましい。

- 5 正孔注入補助性とは、ホスト材料に対する正孔の注入性を向上させる性質を有していることであり、例えば、スチリルアミン誘導体、芳香族アミン誘導体等が挙げられる。

電子注入補助性とは、ホスト材料に対する電子の注入性を向上させる性質を有していることであり、例えば、ルブレンやペリレンのような縮合多環芳香族化合物等が挙げられる。

- 10

発光層材料、第一のドーパント及び第二のドーパントの分子量について、少なくとも1つが100～1500、特に、500～1000であることが好ましく、これらの分子量がすべて100～1500であることが特に好ましい。100より小さい場合、安定な薄膜が形成できないおそれがあり、また、1500より大きい場合、蒸着温度が高すぎて熱分解を起こすおそれがある。

- 15

発光層の形成方法としては、上記の発光層材料、第一のドーパント及び第二のドーパントを混合した有機発光材料を、例えば、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により薄膜化することにより形成できる。均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

薄膜化するとき、発光層材料、第一のドーパント及び第二のドーパントは均一に混合されていることが好ましい。

発光層全体に対する、第一のドーパント及び第二のドーパントの添加量は、それぞれ20重量%以下であることが好ましく、1~10重量%であることが特に好ましい。20重量%を超える場合、ドーパントの濃度が高すぎ発光効率が下がるおそれがある。

発光層には、発光層材料、第一のドーパント及び第二のドーパント以外の化合物を添加してもよい。例えば、第三のドーパントを添加してもよい。

発光層は電子と正孔の少なくとも一方、好ましくは両方の輸送を行うことが好ましい。具体的には、前述のとおり、発光層材料に、電子伝達性の第一発光層材料と正孔伝達性の第二発光層材料の混合材料を使用することが好ましい。

上述したように、本発明の有機EL素子は、一对の電極間に発光層が設けられているが、具体的な構成として、例えば、以下の構成が挙げられる。

- (i) 陽極／発光層／陰極
- 20 (ii) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- (iii) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- (iv) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- (v) 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- (vi) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- 25 (vii) 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- (viii) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- (ix) 陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (x) 陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- (xi) 陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- 30 (xii) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極

(xiii) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／  
陰極

これらの構成中で、通常 (viii) の構成が好ましく用いられる。

本発明の有機EL素子を作製するには、上述した発光層の他は、通常、有機EL素子に用いられる材料を用いることが可能である。

以下、材料の具体例について説明する。

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700 nmの可視領域における光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

10 具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。また、ポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げるこ  
15 ができる。

陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、IZO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。

20 陽極は、これらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

このように、発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が、10%より大きいことが好ましい。

また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料  
25 にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

正孔注入、輸送層は発光層への正孔注入を助け、正孔を発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔注入、輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光  
30 層に輸送する材料が好ましく、さらに、正孔の移動度が、例えば、10<sup>4</sup>～10



$6\text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ 以上であることが好ましい。

正孔注入、輸送層を形成する材料としては、上記の性質を有するものであればよく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているもの  
5 や、EL素子の正孔注入、輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを  
選択して用いることができる。

具体例として、例えば、トリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号  
明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細  
書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポ  
10 リアリアルアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 8  
20, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555  
号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-  
17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同  
55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘  
15 導体及びピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4,  
278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065  
号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-8  
0051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同5  
4-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジア  
20 ミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105  
号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-5  
3435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等  
参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第  
3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 65  
25 8, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 96  
1号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、  
同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119  
132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明  
細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明  
30 細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等

に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

正孔注入、輸送層の材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(以下NPDと略記する)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

また、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入、輸送層の材料として使用することができる。

正孔注入、輸送層は上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。  
5 正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm～5  $\mu$ mである。この正孔注入、輸送層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、又は、正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

本発明においては、陽極と発光層の間に正孔注入層を含み、正孔注入層を構成  
10 する化合物が、フェニレンジアミン構造を含有することが好ましい。

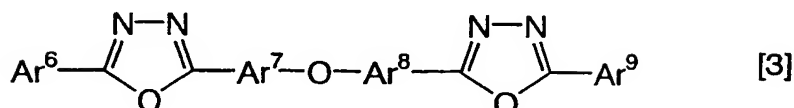
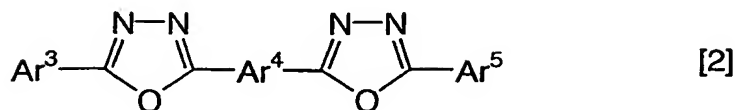
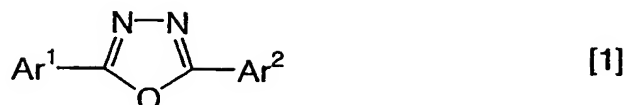
有機半導体層は、発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好ましい。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン  
15 デンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

電子注入層は発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。また、付着改善層は、電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体が好適である。

20 上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

例えば、Alqを電子注入層として用いることができる。

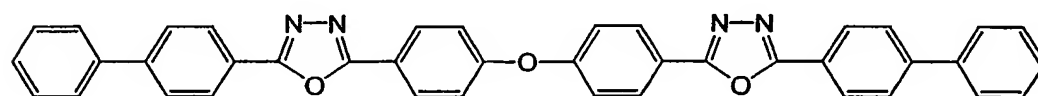
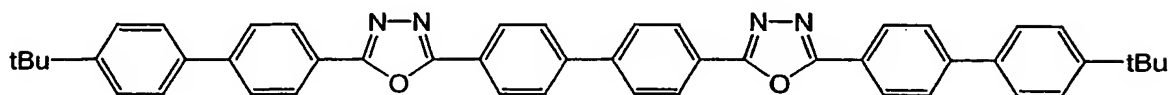
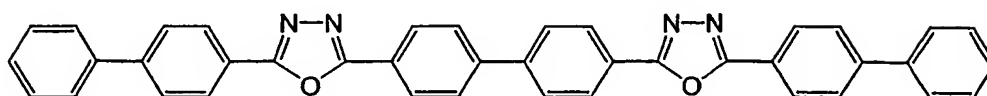
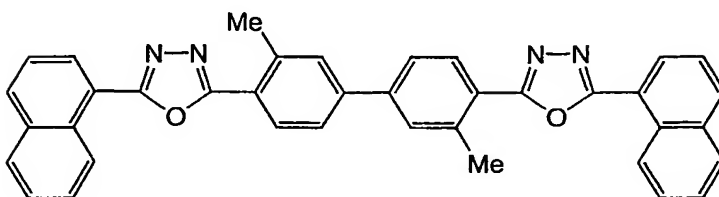
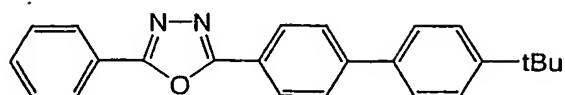
一方オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式〔1〕～〔3〕で表され  
25 る電子伝達化合物が挙げられる。



(式中、 $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^9$ はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、 $Ar^4$ ,  $Ar^7$ ,  $Ar^8$ は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

上記電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げるができる。



また、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の酸化物、ハロゲン化物からなる電子注入層を設けても良い。具体的には弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム等が挙げられる。

さらには、有機化合物層にアルカリ金属やアルカリ土類金属を少量添加し、電子注入域とすることも可能である。これらの添加量としては0.1～10mol%が好適である。

- 10 陰極としては、仕事関数の小さい（4 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。
- 15 この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率

は10%より大きくすることが好ましい。

また陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~1  $\mu$ m、好ましくは50~200 nmである。

有機ELは超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥  
5 が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、  
酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシ  
ウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化  
10 珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニ  
ウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

以上、例示した材料及び方法により、陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、  
及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機E  
15 L素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機E  
L素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設  
けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1  $\mu$ m以下、好ましく  
20 は10~200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法に  
より形成して陽極を作製する。

次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したよう  
に真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことが  
できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から  
25 真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成  
する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正  
孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50~4  
50℃、真空度 $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01~50 nm/秒、  
基板温度-50~300℃、膜厚5 nm~5  $\mu$ mの範囲で適宜選択することが  
30 好ましい。

次に、正孔注入層上に発光層を設ける発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

尚、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

本発明の有機EL素子は、輝度、発光効率又は寿命が向上する。従って、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源、携帯電話やPDAの表示部、カーナビゲーションや車のインパネ、照明等に好適に使用できる。

25

#### [実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

尚、各実施例で使用した化合物の性質及び作製した素子は下記の方法で評価した。

30

(1) 価電子レベル：大気下光電子分光装置（理研計器（株）社製：AC-1）を用いて測定した。具体的には、材料に光を照射し、その際に電荷分離によって生じる電子量を測定することにより測定した。

(2) エネルギーギャップ：ベンゼン中の吸収スペクトルの吸収端から測定した。  
5 具体的には、市販の可視・紫外分光光度計を用いて、吸収スペクトルを測定し、そのスペクトルが立ち上がり始める波長から算出した。

(3) 伝導レベル：価電子レベルとエネルギーギャップの測定値から算出した。

(4) 輝度：分光放射輝度計（CS-1000、ミノルタ製）により測定した。

(5) 効率：マルチメータを用いて測定した電流密度値と輝度（100nit）  
10 より算出した。

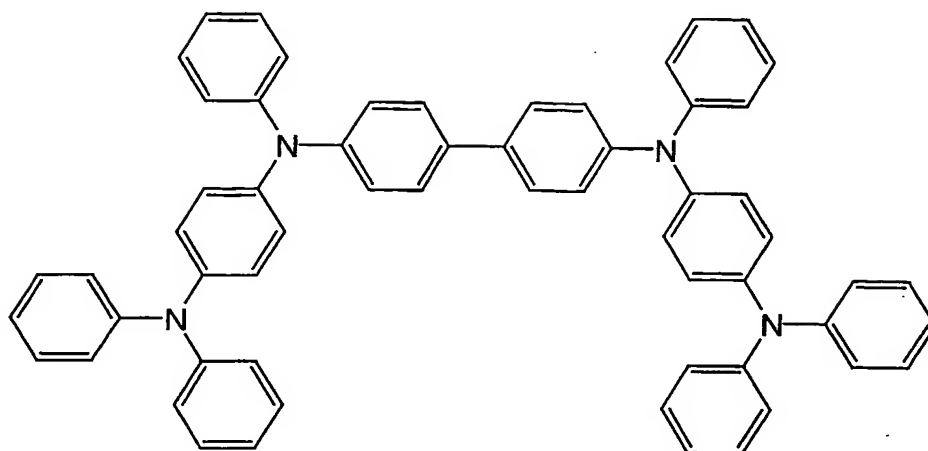
(6) 半減寿命：初期輝度1000nit、定電流条件下にて封止した素子に対し、室温で測定を行った。

また、以下に示す実施例及び比較例で使用した化合物の化学式を示す。

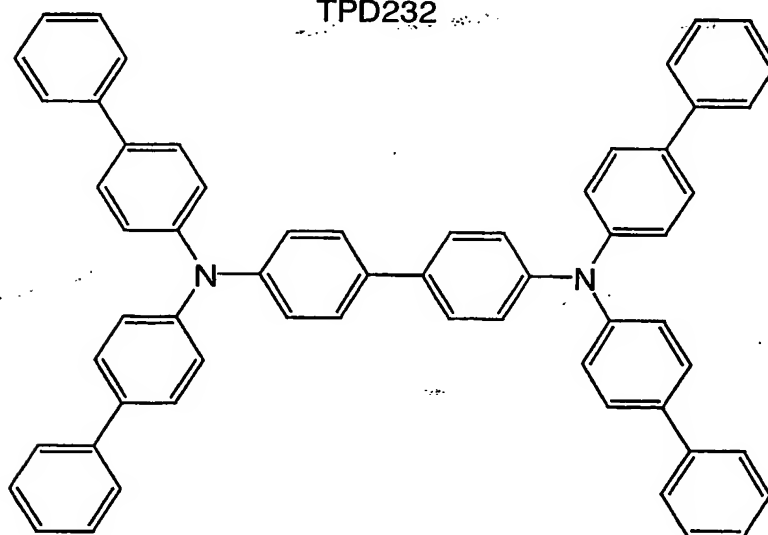
さらに、これらの化合物の価電子レベル、伝導レベル及びエネルギーギャップ  
15 を表1に示す。



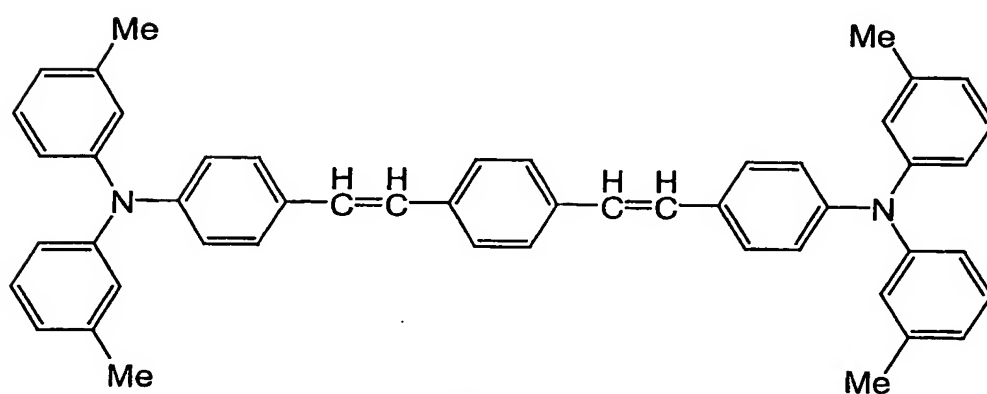
31



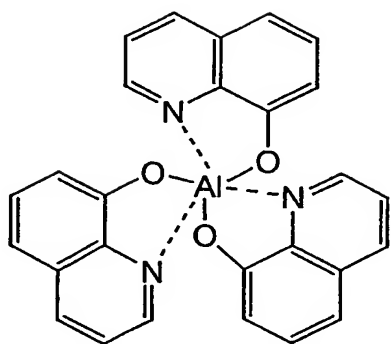
TPD232



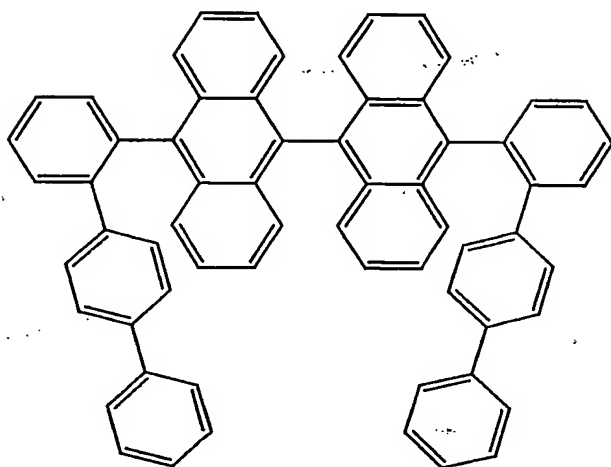
TBDB



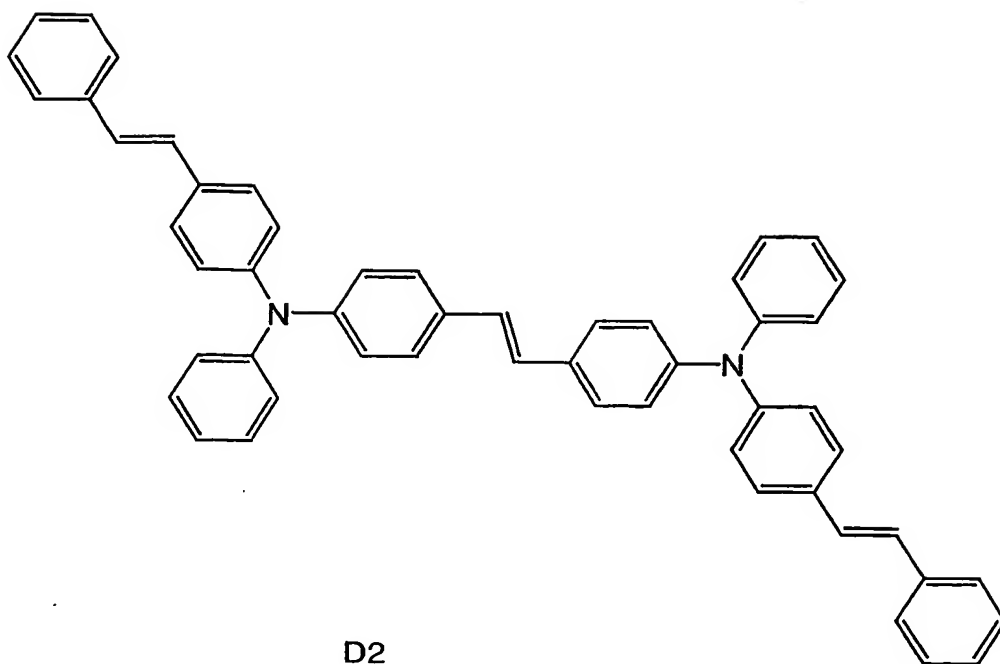
D1



Alq

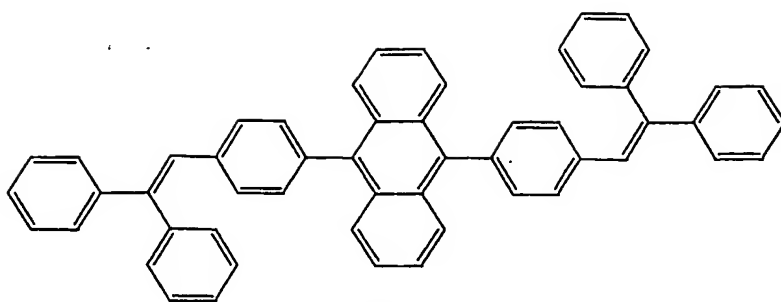


H1

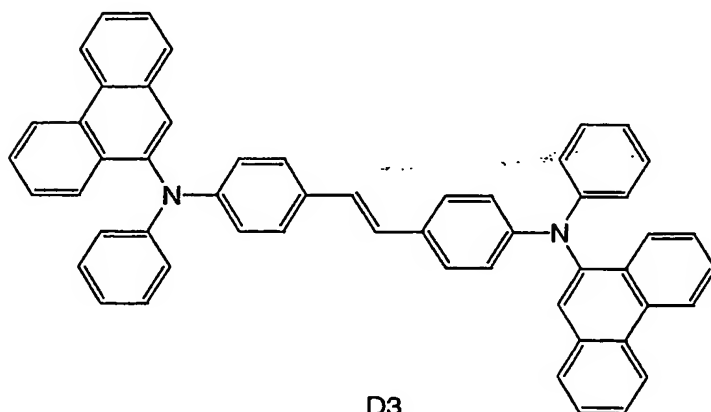


D2

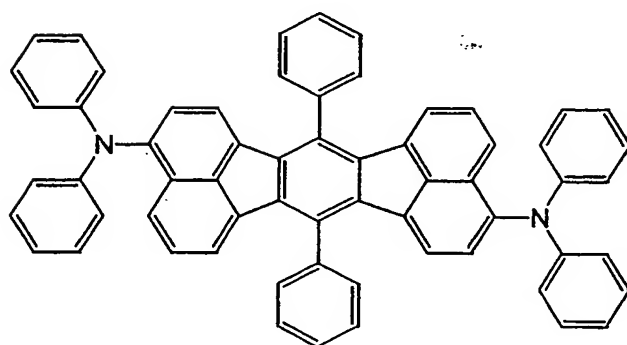
33



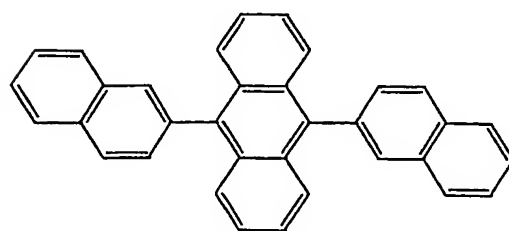
H2



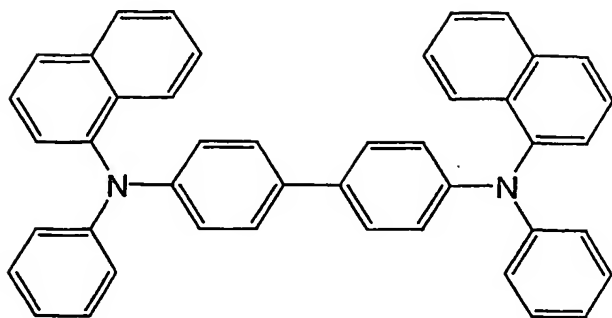
D3



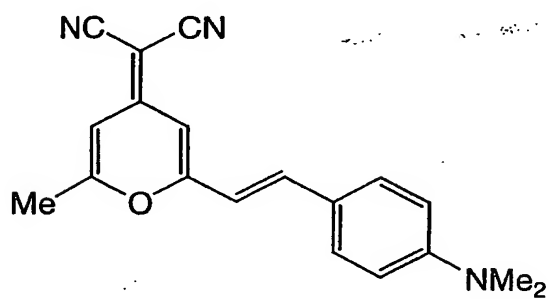
D4



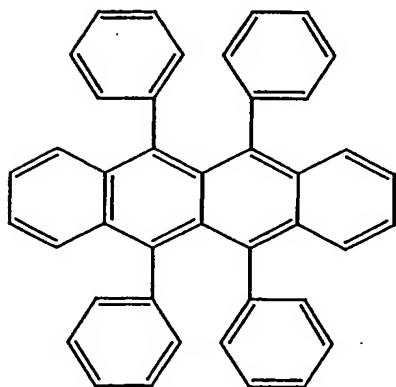
H3



NPB



D5



D6

表 1

化合物	価電子レベル (E C)	伝導レベル (E C)	エネルギーギャップ (E C)
H 1	5. 7	2. 7	3. 0
H 2	5. 7	2. 8	2. 9
H 3	5. 7	2. 7	3. 0
D 1	5. 5	2. 7	2. 8
D 2	5. 4	2. 6	2. 8
D 3	5. 4	2. 5	2. 9
D 4	5. 6	3. 0	2. 6
D 5	5. 2	3. 1	2. 1
D 6	5. 3	3. 1	2. 2
N P B	5. 4	2. 3	3. 1

## 実施例 1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオ  
マテック社製）を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった  
5 後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装  
着した。まず、透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆う  
ようにして膜厚60nmのN, N'-ビス（N, N'-ジフェニル-4-アミ  
10 ノフェニル）-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェ  
ニル膜（以下「TPD232膜」と略記する。）を成膜した。このTPD232  
膜は、正孔注入層として機能する。

TPD232膜の成膜に続いて、このTPD232膜上に膜厚20nmのN,  
N', N'-テトラ（4-ビフェニル）-ジアミノビフェニレン層（以下、  
15 「TBDB層」）を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

さらに、発光層材料としてH1を、第一のドーパントとしてD1を、第二のドーパントとしてD2を、D1 : D2 : H1 (重量比) が1 : 1 : 40となるように蒸着し、膜厚40 nmに成膜した。この膜は、発光層として機能する。

この膜上に膜厚10 nmのAlq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。

その後、還元性ドーパントであるLi (Li源：サエスゲッター社製) とAlqを二元蒸着させ、電子注入層 (陰極) としてAlq : Li膜 (膜厚10 nm) を形成した。このAlq : Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を作製した。

#### 10 実施例2

H1の代わりにH2を用い、D1の代わりにD3を用いた以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 実施例3

D2の代わりにD1を用いた以外は実施例2と同様に有機EL素子を作製した。

#### 15 実施例4

D1の代わりにD2、D2の代わりにD4を用いた以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 実施例5

H1の代わりにH3を用いた以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 20 比較例1

D2を用いなかった以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 比較例2

D1を用いなかった以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 比較例3

25 D2の代わりにNPBを用いた以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

#### 比較例4

D1を用いなかった以外は実施例2と同様に有機EL素子を作製した。

#### 比較例5

30 D3を用いなかった以外は実施例2と同様に有機EL素子を作製した。

## 比較例 6

D 3 を用いなかった以外は実施例 3 と同様に有機 E L 素子を作製した。

## 比較例 7

D 2 を用いなかった以外は実施例 4 と同様に有機 E L 素子を作製した。

## 5 比較例 8

D 2 を用いなかった以外は実施例 5 と同様に有機 E L 素子を作製した。

## 比較例 9

D 1 を用いなかった以外は実施例 5 と同様に有機 E L 素子を作製した。

## 比較例 1 0

- 10 D 1 の代わりに D 5、D 2 の代わりに D 6 を用いた以外は実施例 1 と同様に有機 E L 素子を作製した。

## 比較例 1 1

D 1 の代わりに D 5、D 2 の代わりに N P B を用いた以外は実施例 1 と同様に有機 E L 素子を作製した。

- 15 実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 1 1 で作製した有機 E L 素子において、使用した発光層材料、第一のドーパント並びに第二のドーパントの種類及びそれぞれの価電子レベル、伝導レベル並びにエネルギーギャップを表 2 に示す。

表 2

	発光層材料		第一ドーパント		第二ドーパント		発明の形態
実施例 1	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	①
実施例 2	H 2	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.8 Eg 0 : 2.9	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	D 3	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.5 Eg 2 : 2.9	②
実施例 3	H 2	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.8 Eg 0 : 2.9	D 2	EV 1 : 5.4 EC 1 : 2.6 Eg 1 : 2.8	D 3	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.5 Eg 2 : 2.9	②
実施例 4	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 4	EV 1 : 5.6 EC 1 : 3.0 Eg 1 : 2.6	D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	①
実施例 5	H 3	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	①
比較例 1	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	無し		
比較例 2	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	無し		D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	
比較例 3	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	NPB	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.3 Eg 2 : 3.1	
比較例 4	H 2	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.8 Eg 0 : 2.9	無し		D 3	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.5 Eg 2 : 2.9	
比較例 5	H 2	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.8 Eg 0 : 2.9	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	無し		
比較例 6	H 2	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.8 Eg 0 : 2.9	無し		D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	
比較例 7	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 4	EV 1 : 5.6 EC 1 : 3.0 Eg 1 : 2.6	無し		
比較例 8	H 3	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 1	EV 1 : 5.5 EC 1 : 2.7 Eg 1 : 2.8	無し		
比較例 9	H 3	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	無し		D 2	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.6 Eg 2 : 2.8	
比較例 10	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 5	EV 1 : 5.2 EC 1 : 3.1 Eg 1 : 2.1	D 6	EV 2 : 5.3 EC 2 : 3.1 Eg 2 : 2.2	
比較例 11	H 1	EV 0 : 5.7 EC 0 : 2.7 Eg 0 : 3.0	D 5	EV 1 : 5.2 EC 1 : 3.1 Eg 1 : 2.1	NPB	EV 2 : 5.4 EC 2 : 2.3 Eg 2 : 3.1	



## 発明の形態

①  $EV0 > EV1$ ,  $EV0 > EV2$  かつ  $EC0 \geq EC2$  かつ  $Eg0 > Eg1$ ,  $Eg2$

②  $EV0 > EV1$ ,  $EV0 > EV2$  かつ  $EC0 \geq EC1$ ,  $EC2$

## 5 評価例

実施例 1～5 及び比較例 1～11 で作製した有機 EL 素子について、輝度が 1000 nit 付近の発光効率及び初期輝度 1000 nit での半減寿命を測定した。表 3 に結果を示す。

10 表 3

	発明の形態	駆動電圧(V) @100 nit	発光効率 (cd・A) @100 nit	半減寿命 (h) @1,000 nit	発光色
実施例 1	①	5.0	12.3	15,000	青色
比較例 1		5.1	12.1	7,000	青色
比較例 2		5.5	6.0	6,000	純青色
比較例 3		5.2	12.0	7,000	青色
実施例 2	②	4.9	12.2	8,000	青色
比較例 4		5.6	4.4	800	純青色
比較例 5		5.1	8.3	3,000	青色
実施例 3	②	5.4	6.3	3,000	純青色
比較例 4		5.6	4.4	800	純青色
比較例 6		5.6	4.7	700	純青色
実施例 4	①	5.5	11.2	20,000	黄色
比較例 2		5.5	6.0	6,000	純青色
比較例 7		5.4	9.3	12,000	黄色
実施例 5	①	4.6	9.8	3,700	青色
比較例 8		4.7	9.4	2,800	青色
比較例 9		5.2	5.0	500	純青色
実施例 6	①	7.2	7.1	8,000	橙色
比較例 10		8.0	6.4	3,000	橙色
比較例 11		7.7	6.2	5,000	橙色

## 発明の形態

①  $EV0 > EV1$ ,  $EV0 > EV2$  かつ  $EC0 \geq EC2$  かつ  $Eg0 > Eg1$ ,  $Eg2$

②  $EV0 > EV1$ ,  $EV0 > EV2$  かつ  $EC0 \geq EC1$ ,  $EC2$

表 3 で、実施例 1 と比較例 1 ～ 3、及び実施例 2 と比較例 4 ～ 5、実施例 3 と比較例 4、6、実施例 4 と比較例 1、7、実施例 5 と比較例 8 ～ 9 の結果より、本発明の素子は発光効率が高く、しかも著しく長寿命であることが明らかになった。

5

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、高輝度、高効率又は長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 一対の電極間に発光層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
- 5 前記発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (A)  $EV0 > EV1$  かつ  $EV0 > EV2$
- (B)  $EC0 \geq EC2$
- (C)  $Eg0 > Eg1, Eg2$
- 10 [式中、 $EV0$ 、 $EV1$ 、 $EV2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC0$ 、 $EC2$ はそれぞれ発光層材料、第二のドーパントの伝導レベル、 $Eg0$ 、 $Eg1$ 、 $Eg2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントのエネルギーギャップである。]
- 15 2. 一対の電極間に発光層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
- 前記発光層が、発光層材料と、以下の関係を満たす第一のドーパント及び第二のドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- (A')  $EV0 > EV1$  かつ  $EV0 > EV2$
- 20 (B')  $EC0 \geq EC1, EC2$
- [式中、 $EV0$ 、 $EV1$ 、 $EV2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの価電子レベル、 $EC0$ 、 $EC1$ 、 $EC2$ はそれぞれ発光層材料、第一のドーパント、第二のドーパントの伝導レベルである。]
- 25 3. 前記第一のドーパント及び前記第二のドーパントの両方が発光することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 前記第一のドーパント及び／又は前記第二のドーパントの添加量が、それぞれ前記発光層全体の20重量%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項又は
- 30 は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記第一のドーパントが正孔注入補助性を有すること及び／又は前記第二のドーパントが電子注入補助性を有することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5

6. 前記発光層材料の価電子レベル $E_{V0}$ と前記第一のドーパントの価電子レベル $E_{V1}$ のエネルギー差が $0.4\text{ eV}$ 以下であること及び／又は前記発光層材料の伝導レベル $E_{C0}$ と前記第二のドーパント伝導レベル $E_{C2}$ のエネルギー差が $0.4\text{ eV}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

7. 前記発光層材料、前記第一のドーパント及び前記第二のドーパントの少なくとも一つの分子量が、 $100\sim1500$ であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

15

8. 前記発光層材料のガラス転移温度が、 $100^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記第一のドーパント又は前記第二のドーパントが、スチリルアミン誘導体、縮合芳香族環化合物及びアリールアミン置換縮合芳香族環化合物より選択されることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記発光層材料が、正孔伝達性を有する化合物及び／又は電子伝達性を有する化合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

11. 前記発光層材料が、フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン、ジフェニルアントラセン誘導体、芳香族アミン誘導体及び金属錯体から選択されることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセ

30

ンス素子。

12. 前記フェニルアントラセン、ナフチルアントラセン又はジフェニルアントラセン誘導体が、アルケニル基を含有することを特徴とする請求の範囲第11項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 前記陽極と前記発光層の間に正孔注入層を含み、前記正孔注入層を構成する化合物が、フェニレンジアミン構造を含有することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

1/3

図1

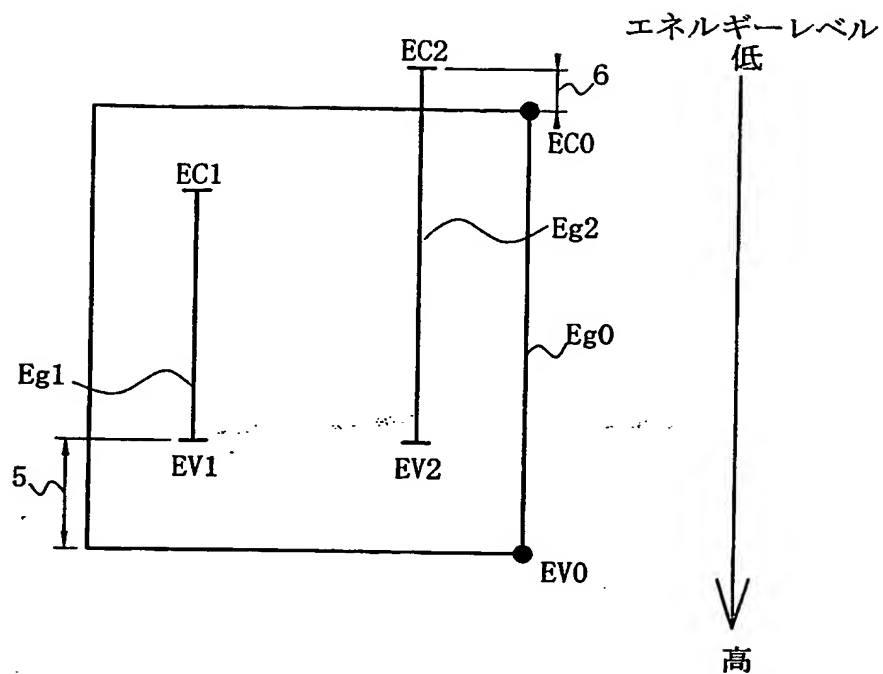
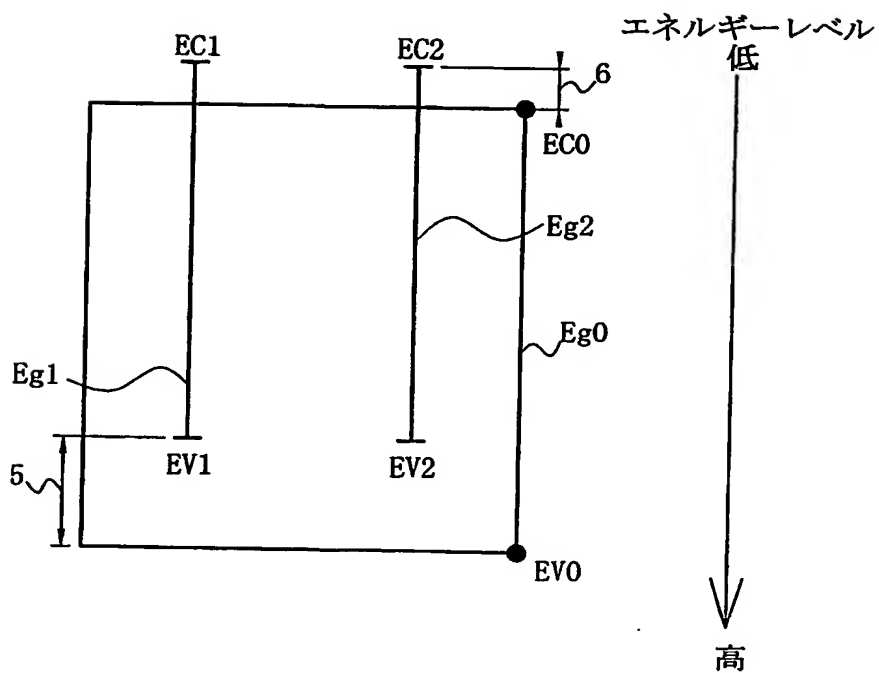


図2



2/3

図3

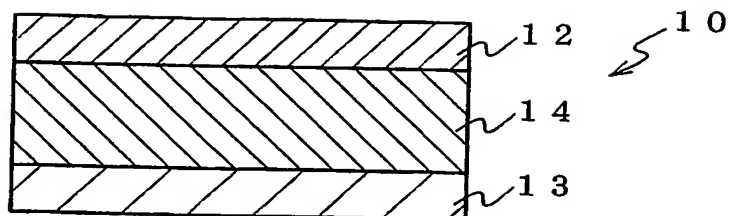
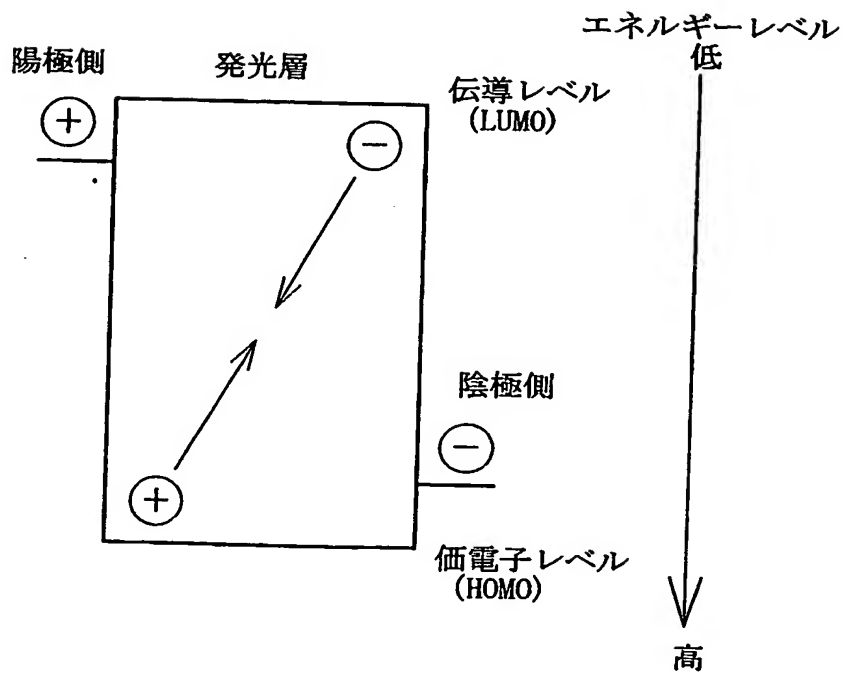


図4



3/3

図5

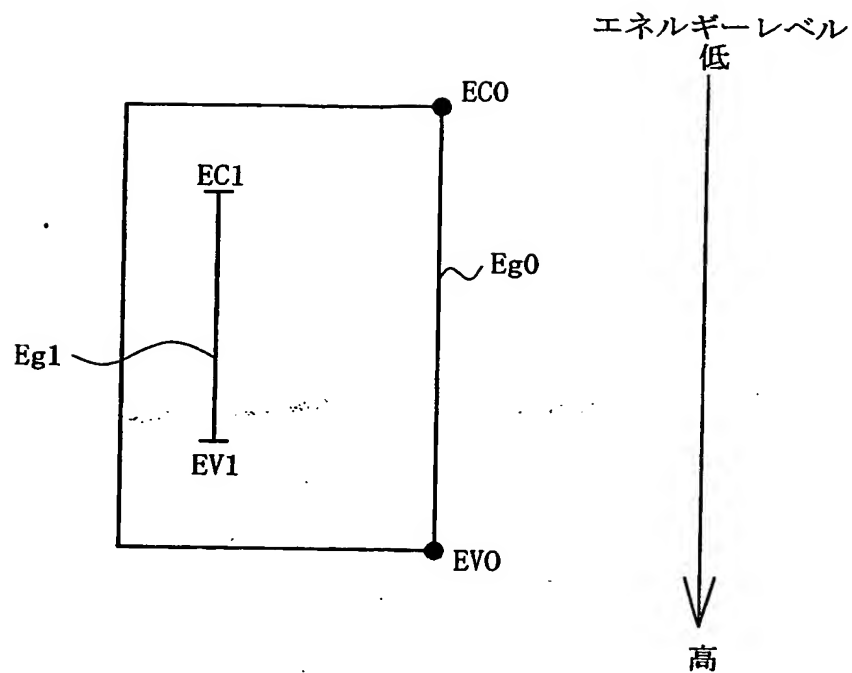
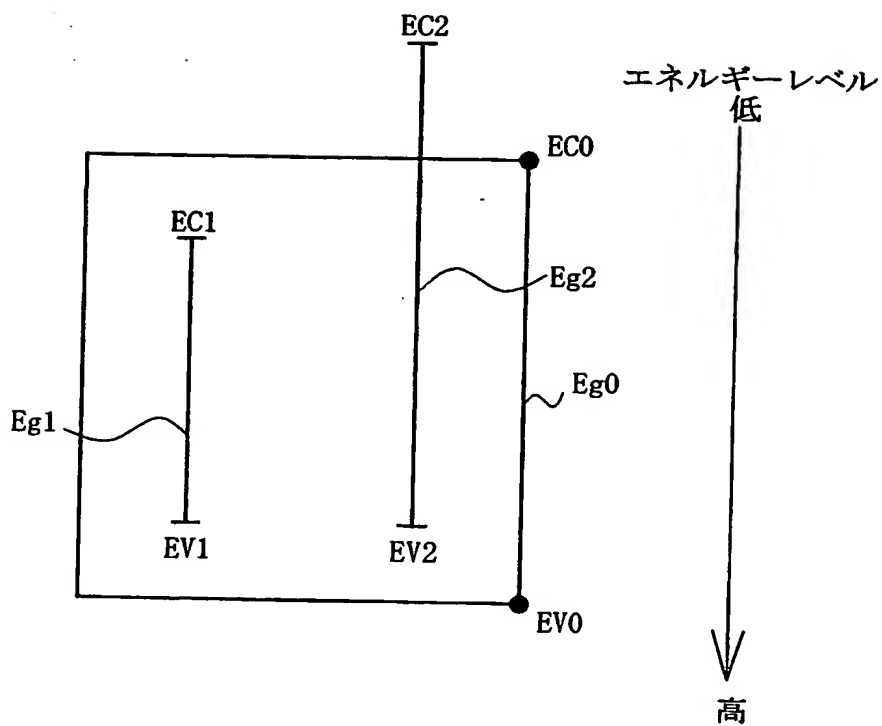


図6





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14426

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-507825 A (Cambridge Display Technology Ltd.), 12 March, 2002 (12.03.02), Par. Nos. [0055] to [0056]; Fig. 12 & WO 99/48160 A & EP 1062703 A & AU 9927402 A & CN 1293826 A & KR 2001034572 A & TW 525409 A	2, 4-6, 8-10, 13 1, 3, 7, 11-12
A	JP 2000-106277 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), (Family: none)	1-2
A	JP 2000-164362 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), & EP 961330 A & KR 99088252 A & US 6387546 B	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  
11 December, 2003 (11.12.03)

Date of mailing of the international search report  
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14426

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-38140 A (Eastman Kodak Co.), 06 February, 2002 (06.02.02), & EP 1162674 A & CN 1346233 A & TW 496101 A	1-2
A	WO 02/102118 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 19 December, 2002 (19.12.02), & US 2003/0077480 A	1-2
A	WO 02/074015 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY), 19 September, 2002 (19.09.02), & TW 540252 A	1-2
P,A	WO 02/104080 A (Canon Inc.), 27 December, 2002 (27.12.02), & JP 2003-68461 A & JP 2003-68465 A & JP 2003-68466 A & US 2003/0141809 A	1-2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B 33/22, H05B 33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H05B 33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-507825 A (ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド) 2002.03.12, 【0055】-【0056】, 図12 &WO 99/48160 A &EP 1062703 A &AU 9927402 A &CN 1293826 A &KR 2001034572 A &TW 525409 A	2,4-6,8-10, 13 1,3,7,11-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 今関 雅子



2V 9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-106277 A (旭硝子株式会社) 2000. 04. 11 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2000-164362 A (三洋電機株式会社) 2000. 06. 16 &EP 961330 A &KR 99088252 A &US 6387546 B	1-2
A	JP 2002-38140 A (イーストマン コダック カンパニー) 2002. 02. 06 &EP 1162674 A &CN 1346233 A &TW 496101 A	1-2
A	WO 02/102118 A (出光興産株式会社) 2002. 12. 19 &US 2003/0077480 A	1-2
A	WO 02/074015 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY) 2002. 09. 19 &TW 540252 A	1-2
P, A	WO 02/104080 A (キャノン株式会社) 2002. 12. 27 &JP 2003-68461 A &JP 2003-68465 A &JP 2003-68466 A &US 2003/0141809 A	1-2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**